



PATENT
2986-122P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: ANZAKI, Toshiaki et al. Conf.:
Appl. No.: 10/651,040 Group: UNASSIGNED
Filed: August 29, 2003 Examiner: UNASSIGNED
For: ARTICLE COATED WITH ZIRCONIUM COMPOUND
FILM, METHOD FOR PREPARING THE ARTICLE
AND SPUTTERING TARGET FOR USE IN
COATING WITH THE FILM

LETTER

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 26, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

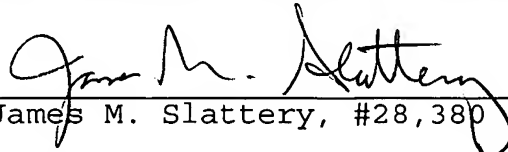
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-250116	August 29, 2002
JAPAN	2003-176242	June 20, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
James M. Slattery, #28,380

JMS:cms
2986-122P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2986-122-P
10/651,040
August 29, 2003
ANZAKI, Toshiaki et al.
BSKB
L703)205-8000
2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月20日

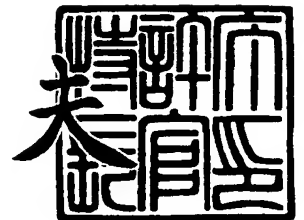
出願番号
Application Number: 特願2003-176242
[ST. 10/C]: [JP 2003-176242]

出願人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

2003年 8月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K2030111

【提出日】 平成15年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 9/00

C03C 17/36

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 安崎 利明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 稲岡 大介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 木島 義文

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085257

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 有

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-250116

【出願日】 平成14年 8月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038807

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9002119

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニウム化合物膜が被覆された物品、その物品の製造方法及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性スパッタリング法による基体上へのジルコニウム化合物膜の成膜において、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその 2 倍以上である金属を含有したジルコニウムターゲットを用いることを特徴とするジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 2】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中に、前記金属が 1～45 原子%含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 3】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中に、前記金属が 1～30 原子%含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 4】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中の主材料が、金属ジルコニウム、炭素含有ジルコニウムの少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 5】 前記金属が、錫、亜鉛、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 6】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中にジルコニウムと前記金属以外の第 3 の金属が含まれていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 7】 前記ジルコニウムと前記金属以外の第三の金属が、カルシウム、イットリウム、マグネシウム、ネオジウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属であることを特徴とする請求項 6 に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項 8】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中における前記

第3の金属の含有量が0.1～45原子%であることを特徴とする請求項6または7に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項9】 前記ジルコニウム化合物が、ジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項10】 前記ジルコニウム化合物が、ジルコニウム窒化物あるいはジルコニウム酸窒化物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項11】 前記ジルコニウム化合物膜が被覆された物品において、膜を被覆する基体が板状ガラスであることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項12】 結晶化酸化ジルコニウム膜を被覆した基体上に、さらに請求項1～11のいずれか1項に記載の方法でジルコニウム化合物膜を形成することを特徴とするジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の方法で製造されたジルコニウム化合物膜の上に、スパッタリング法にてチタン化合物膜を形成することを特徴とする光触媒機能または光学機能を有するジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項14】 前記チタン化合物膜が、チタン酸化物膜あるいはチタン窒化物膜あるいはチタン酸窒化物膜であることを特徴とする請求項13に記載の光触媒機能または光学機能を有するジルコニウム化合物膜被覆物品の製造方法。

【請求項15】 請求項1～12のいずれか1項に記載の方法で製造されたジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項16】 請求項13または14に記載の方法で製造された光触媒機能または光学機能を有するジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項17】 アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその2倍以上である金属を含有したことを特徴とするジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項18】 前記金属のジルコニウム化合物膜中の含有率が、金属比で

1～45原子%であることを特徴とする請求項17に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項19】 前記金属のジルコニウム化合物膜中の含有率が、金属比で1～30原子%であることを特徴とする請求項17に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項20】 前記金属が、錫、亜鉛、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項17～19のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項21】 前記ジルコニウム化合物が結晶性化合物であることを特徴とする請求項17～20のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項22】 前記ジルコニウム化合物が単斜晶系の結晶性化合物であることを特徴とする請求項21に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項23】 前記ジルコニウム化合物がジルコニウム酸化物であることを特徴とする請求項17～22のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項24】 請求項17～23のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜と基体との間に、結晶性酸化ジルコニウム膜を設けたことを特徴とするジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項25】 前記ジルコニウム化合物膜被覆物品の基体が板状ガラスであることを特徴とする請求項17～24のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項26】 請求項17～25のいずれか1項に記載のジルコニウム化合物膜の上に、チタン化合物膜を設けたことを特徴とする光触媒機能または光学機能を有するジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項27】 前記チタン化合物膜が、チタン酸化物膜あるいはチタン窒化物膜あるいはチタン酸窒化物膜であることを特徴とする請求項26に記載の光触媒機能または光学機能を有するジルコニウム化合物膜被覆物品。

【請求項28】 反応性スパッタリング法による基体上へのジルコニウム化

合物膜の成膜に使用するターゲットにおいて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその2倍以上である金属を含有したことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項29】 前記金属のジルコニウムターゲット中の含有率が、金属比で1～45原子%である請求項28に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項30】 前記金属のジルコニウムターゲット中の含有率が、金属比で1～30原子%である請求項28に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項31】 前記金属を含有したジルコニウムターゲット中の主材料が、金属ジルコニウム、炭素含有ジルコニウムの少なくとも一方であることを特徴とする請求項26～30のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項32】 前記金属が、錫、亜鉛、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属である請求項26～30のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項33】 前記金属含有スパッタリングターゲット中にジルコニウムと前記金属以外の第三の金属が含まれていることを特徴とする請求項26～32のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項34】 前記第三の金属の含有量が、0.1～45原子%であることを特徴とする請求項33に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項35】 前記第三の金属が、カルシウム、イットリウム、マグネシウム、ネオジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項33または34に記載のスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建築用の窓ガラス、ディスプレイ用ガラス板、DNA分析用のガラス基板、太陽電池、情報携帯機器、衛生、医療、電子機器、光学部品、生体・医療用の検査チップ、医療用内視鏡・手術用光ファイバー、水素・酸素発生装置用材料などのあらゆる部材に用いるジルコニウム化合物膜、及びそれを下地膜として形成した光触媒活性を有するチタン化合物膜材料、または、建築用、自動車用

、通信用などの光学膜材料の形成に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ジルコニウム化合物膜を作製する場合、金属ジルコニウムターゲットを出発原料とし、酸素もしくは窒素雰囲気下でスパッタリングを行うことにより、ジルコニウム酸化物膜、ジルコニウム窒化物膜あるいはジルコニウム酸窒化物膜を形成していた。

【0003】

スパッタリングを行う場合の効率の指標となるのはスパッタリング率であり、このスパッタリング率については、非特許文献1に以下のように記載されている。

即ち、スパッタリング率とは入射イオン1個あたりスパッタされる原子の数の割合のことであり、この値が大きい材料はスパッタリングによる成膜速度が大きい。同じ入射イオンに対しては、ターゲット材料によってスパッタリング率は異なり、材料の表面結合エネルギーが小さい程、大きい傾向を示す。つまり、材料によってスパッタリング率は異なり、一般にスパッタリングされ易い材料はスパッタリング率が高い。よってスパッタリング率は、材料のスパッタリングされ易さの指標となり得る。

【0004】

ただし、スパッタリング率を前記指標として使用するためには、同一装置、同一条件で測定したスパッタリング率を使用する必要がある。同一装置、同一条件で測定した測定値については、スパッタリングされ易さの指標として意味のある値となるが、種々の異なった装置や条件で測定した各スパッタリング率を比較することには、あまり意味がない。つまり、測定方法や測定条件によって、スパッタリング率は異なり、同じ材料のスパッタリング率であっても大きく異なることもあるので、種々の異なる実験によって求められた各材料のスパッタリング率の値をスパッタリングされ易さの指標として使用することは避けるべきである。

【0005】

【非特許文献】

非特許文献1：早川茂、和佐清孝著、「薄膜化技術」、初版、68～85頁、共立出版、1982年

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法で金属ジルコニウムターゲットからジルコニウム化合物膜を形成する場合、ジルコニウムのスパッタリング率が小さくジルコニウムがスパッタリングされ難いので、成膜レートが小さく、また、ターゲット表面が反応ガスと反応して絶縁皮膜が形成され、表面が帯電してアーキングが発生するために高出力を投入できないという難点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明は、従来の金属ジルコニウムターゲットに替えて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその2倍以上である金属（以後、スパッタリング率の大きい金属と呼ぶ）を含有するスパッタリングターゲットを使用し、スパッタリング法によって基体上にジルコニウム化合物膜を形成した。ターゲットとして、前記スパッタリング率の大きい金属を含有するスパッタリングターゲットを用いることにより、従来の金属ジルコニウムターゲットを用いるよりも大きな成膜レートが確保できる。

【0008】

本発明におけるスパッタリング率の大きい金属とジルコニウムのスパッタリング率の比は、アルゴン雰囲気中において同一条件で測定した前記金属とジルコニウムのスパッタリング率測定値の比を指し、同一条件下において、前記スパッタリング率の大きい金属とジルコニウムのスパッタリングされ易さの比を示す因子として用いる。スパッタリング率はアルゴンイオンの持つエネルギーによって変化するが、本発明では、実際のスパッタリング成膜に用いられるエネルギー範囲のアルゴンに対するスパッタリング率を用いる。例えば、200～700 eVの範囲のエネルギーを持つアルゴンに対するスパッタリング率が好ましく用いられる。スパッタリング率測定の際には、その他のスパッタリング条件も、実際の成膜条件と同じにしておくのが好ましい。

【 0 0 0 9 】

前記スパッタリング率の測定方法は特に限定されないが、例えばWehnerを中心とするグループによって測定された方法（例えば、N.Laegreid and G.K.Wehner, J. Appl. Phys., 32, 365(1961)、やD.Rosenberg and G.W.Wehner, J. Appl. Phys., 33, 1842(1962).）と同じ方法が使用できる。

【 0 0 1 0 】

本発明では、前記スパッタリング率の代わりに、アルゴン雰囲気中の成膜レートを用いても良い。スパッタリング率が高いと成膜レートも大きい傾向にあり、パラメータとして成膜レートを用いても本発明を表現することができる。各金属の成膜レートも前記スパッタリング率と同様に、実際の成膜の条件と同じ条件で測定した値を用いる。

【 0 0 1 1 】

本発明では、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその2倍以上である金属（スパッタリング率の高い金属）を含有するスパッタリングターゲットを使用する。前記金属は、スパッタリングの際に、ジルコニウムよりも先にスパッタリングされ、その結果、まずターゲット表面の組織が疎となり、ジルコニウムの結合の密度が減り、露出表面積が増えるので、引き続き起こるジルコニウムのスパッタリングが促進され、全体として見たスパッタリングターゲットの成膜レートが大きくなる。

【 0 0 1 2 】

本発明のスパッタリング率の高い金属としては、錫、亜鉛、ニッケル、鉄、インジウムが好ましく用いられるが、錫、亜鉛、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を用いると、スパッタリング過程において酸化されたこれら金属が導電性を発揮し、ターゲット表面の帯電及びこれに起因するアーキングが抑制される。このため、ターゲットに高電力を印加することが可能となり、大きな成膜レートを実現することができるので、スパッタリング率の高い金属としては、錫、亜鉛、インジウムが好ましく用いられる。なお本発明のスパッタリング率の高い金属は、スパッタリングターゲット中にて金属状態で存在していても良いし、酸化した状態で存在していても良い。

【0013】

従来用いられてきたジルコニウム金属ターゲットは、そのスパッタリングの際、ターゲット表面に形成される酸化膜の絶縁性の影響で、成膜中にターゲット表面でアーキングが起き易く、投入電力を大きくできないという問題もあったが、本発明は極めて有効に作用し、この問題を解決することができる。

【0014】

ターゲットに含まれるスパッタリング率の大きい金属は、スパッタ過程において、形成されるジルコニウム化合物膜中に含有されるが、少量であれば、目的とする機能に対して大きな阻害要因にはならないので、基体上にはスパッタリング率の大きい金属を少量含んだジルコニウム化合物膜を形成することができる。また、形成されるジルコニウム化合物膜が発揮する特性に対しスパッタリング率の大きい金属があまり影響を及ぼさない場合（例えば、光学的機能）には、前記金属が多少含まれていても、所望の特性を利用することができる。

【0015】

ジルコニウム化合物膜中に含まれるスパッタリング率の大きい金属をジルコニウム化合物から分離するため、成膜中及び／または成膜後に、熱処理することも場合によっては有効である。このような熱処理（例えば、真空中、温度300℃、1時間）によって、酸化ジルコニウムなどのジルコニウム化合物の組成相と前記金属酸化物などの前記金属化合物の相を、若干であるが分離することができる場合がある。

【0016】

なお、膜中のスパッタリング率の大きい金属を有効に作用させる用途（例えば、結晶化促進のための添加剤として利用し、ジルコニウム化合物の結晶性を高める用途）では、前記分離を積極的に行う必要がないし、前記分離の程度を調整することで、スパッタリング率の大きい金属の量を任意に調節することも可能である。

しかし、この膜は低温でも結晶化し易いので、結晶化が目的の場合は、加熱は通常必要ない。

【0017】

前記膜中金属を有効に作用させる用途では、ジルコニウム化合物膜中の前記金属含有量は1～45原子%（金属換算）が好ましい。前記金属含有量が1原子%より少ないと、前記金属による成膜レート増加作用があまり認められないので好ましくなく、前記金属含有量が45原子%より多いと、ジルコニウム化合物の結晶性が低下し、結晶性を有効に利用する用途（例えば光触媒膜の下地膜）に利用し難くなるので、好ましくない。

【0018】

更に望ましい前記金属含有量は1～30原子%である。30原子%より金属含有率が多くなると、耐久性が低下する傾向にあり好ましくない。例えば亜鉛が30原子%以上ある場合、光照射下で水と反応して、酸化亜鉛自体が分解され、膜の耐久性が低くなる。

スパッタリングターゲットの組成についても上記の理由から、同等の範囲が望ましい。

【0019】

前記スパッタリングターゲットは、ジルコニウムと前記金属の固溶体、ジルコニウムと前記金属の混合物、ジルコニウムと前記金属の化合物、及びこれらを組み合わせたものなどが用いられる。本発明に使用するターゲットは、公知の方法で製造されたもので良く、特に製造方法に限定されるものではないが、ジルコニウムと前記金属の原料粉末を非酸化雰囲気中で焼結する方法（粉体焼結法や焼結熔融法）、原料をプラズマ中やアーク中で原子化し基板上に堆積させる方法（溶射法）などが例示される。ただし、金属ジルコニウム粉体は、酸素雰囲気中で急激に酸化され易いため、発火等に対する対策と注意が必要である。

【0020】

前記スパッタリングターゲットの母体材料として、炭素含有ジルコニウムを用いることができる。ターゲット中の炭素は、スパッタリングの際に、酸素、水素、水等の反応性ガス雰囲気と反応して、二酸化炭素、一酸化炭素または炭化水素ガスとして放出され、ターゲット表面の炭素がまず除去される（エッチング）。この結果、ターゲット表面の組織が疎となり、ジルコニウムの露出表面積が増えるので、ジルコニウムのスパッタリングが促進され、成膜レートがさらに大きく

なる。

【0021】

さらに、スパッタリング過程において、ジルコニウムよりも炭素が先に酸化されるので、ターゲット表面の金属ジルコニウムの酸化による絶縁膜の形成を防ぐことができ、ターゲット表面の帯電及びこれに起因するアーキングが抑制される。このため、ターゲットに高電力を印加することが可能となり、さらに大きな成膜レートを実現することができる。

【0022】

ターゲットに含まれる炭素は、スパッタリング過程において、反応性ガス雰囲気中で、二酸化炭素、一酸化炭素または炭化水素ガスとなり、真空ポンプによりチャンバー内より排気されるので、基体上には炭素を少量しか含まないジルコニウム化合物膜を形成することができる。

【0023】

本発明のスパッタリング率の大きい金属を含有するスパッタリングターゲットを用いて、酸素、窒素、水素、水等の反応性ガス雰囲気中でスパッタリングを行うことで、ジルコニウム酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸窒化物等のジルコニウム化合物膜を、高い成膜レートで得ることができる。成膜レートは従来のジルコニウム金属ターゲットを用いる場合の2～10倍にも及び、従来法よりも格段に生産性が向上する。

【0024】

また、本発明のスパッタリングターゲット中に、カルシウム、イットリウム、マグネシウム、ネオジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を0.1～45原子%、好ましくは0.1～20原子%含有させることで、ジルコニウム化合物膜の柱状構造や結晶成長を安定化することができる。このような、膜中に結晶化促進添加剤が添加され、低温プロセスでの柱状構造や結晶成長が助長し、安定化されたジルコニウム化合物膜は、低温でも結晶化し易く結晶性が高く、チタン化合物膜などの光触媒あるいは光機能性材料の下地膜として用いれば、優れた光触媒性能や光機能性を発揮させることができる。

【0025】

ジルコニウム化合物膜を形成する基体は、スパッタリング成膜の際に損傷を受けないものなら何でも良く、板状ガラス、板状樹脂、ガラスブロック、板状セラミックス、布状ガラス繊維等が挙げられるが、特に、耐久性や機能性の維持の観点からソーダライム系シリカガラス、金属酸化物層を形成したソーダライム系シリカガラス、シリカガラス等の板状ガラスが好ましく用いられる。なお、これらの上記製造方法と質量分離法やガス中蒸発法を組み合わせることで、酸化ジルコニウムをはじめとするジルコニウム化合物微粒子を高速に形成することもできる。

【0026】

前記ジルコニウム化合物膜の上にさらに、スパッタリング法で、酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸窒化チタン膜などのチタン化合物膜を形成すると、ジルコニウム化合物膜の影響により、チタン化合物膜の光触媒機能などが改善される。これは、ジルコニウム化合物の結晶性がチタン化合物の結晶性をアシストした結果であって、チタン化合物膜の厚みを小さくすることが可能となり、膜設計上、たいへん好ましい。

【0027】

また、予め結晶性酸化ジルコニウム膜を形成した基体上に、前記ジルコニウム化合物膜を形成すると、結晶性酸化ジルコニウム膜の影響で、ジルコニウム化合物膜の結晶性がさらに良好な膜が得られる。このように結晶性がより良好なジルコニウム化合物膜を、酸化チタンなどのチタン化合物膜の下地膜として用いれば、光触媒活性の高いチタン化合物膜を得ることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

(実施例 1～12、比較例 1～3)

基板位置とターゲット間距離が 65 mm であるマグネトロンスパッタリング装置に 15 インチ×5 インチ大の表 1 記載の各種ターゲットを装着し、表 1 に示す条件で各種基板 (100 mm 角、3 mm 厚) を一定の速度 (1 m/min) で搬送しながら、ターゲット投入電力 3 kW でジルコニウム化合物膜の成膜を行った

。この基板を通過させる工程を任意回数（任意パス回数）繰り返すことにより、任意の膜厚のジルコニウム化合物膜を成膜した。このジルコニウム化合物膜上に、さらに酸化チタンや酸窒化チタンなどのチタン化合物膜を形成する場合には、同装置を用いて、ターゲットを金属チタンとし、3 mTorr（0.4 Pa）のガス圧にて、前記ジルコニウム化合物膜の成膜と同様の方法にて、チタン化合物膜を形成した。なお使用したガス組成は、酸化チタン膜成膜の場合には、アルゴン：酸素＝1：1とし、酸窒化チタン膜成膜の場合には、アルゴン：酸素：窒素＝10：9：1とした。

【0029】

ジルコニウム化合物膜やチタン化合物膜の膜厚は、触針式膜厚計（Sloan社製、Decktack IID）を用いて、成膜しなかった部分と成膜された部分の段差を測定することで求めた。

【0030】

成膜レート（ダイナミックレート）は、成膜出力が1 kWの時に、搬送速度1 m/minでターゲット下を1回通過する時に基板に成膜される膜厚で算出し、その算出は以下の式を用いて行った。

【0031】

成膜レート＝膜厚×搬送速度÷（成膜パス回数×ターゲット投入電力）

【0032】

また、ジルコニウム化合物膜及びチタン化合物膜の結晶性を調べる目的で、薄膜X線回折法を用いて、薄膜の結晶性を評価した。

【0033】

これら、膜厚、成膜レート、X線回折による結晶性の解析結果の測定データを表1に記載した。

【0034】

比較例として、金属ジルコニウム系ターゲットを用いた以外は同じスパッタリング装置を使用し、表2記載の条件で、ジルコニウム化合物膜やチタン化合物膜の成膜を行った。実施例と同じ測定を行い、得られたデータは表2にまとめた。

ジルコニア化合物膜の膜厚、成膜レート、薄膜の結晶性、スパッタリング率に

については前記実施例と同一の方法により測定若しくは観察した。尚、表 1 の実施例 7, 8 と表 2 の実施例において、ほぼ同一の条件でも成膜レートが異なるのは、用いる装置によって成膜レートは大きく左右されるからである。即ち、成膜装置を変更し磁場密度が低くなると、プラズマ中のイオン密度が減少し且つターゲット表面の酸化膜形成が進む。その結果、ジルコニウムターゲットのレートが減少する。ただ何れの装置を用いてもチタン単独よりもチタンに所定割合で他の金属を混ぜたターゲットを用いた方が成膜レートが向上する。

【0035】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
膜組成	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	---	TiO ₂	TiO ₂
基体	ZrZnOxide ソーダライムガラス	ZrZnOxide ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrZnOxide ソーダライムガラス	ZrZnOxide ソーダライムガラス	ZrSnON ソーダライムガラス	ZrSnYOxide ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	90 Zr-10 Zn	80 Zr-20 Zn	80 Zr-20 Zn	90 Zr-10 Zn	80 Zr-20 Sn	60Zr-10Sn-30Y
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ :N ₂ =50:25:25	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	---	---	---	後焼成	---	---
Ti化合物膜厚 (nm)	20	30	30	10	100	100
Zr化合物膜厚 (nm)	20	10	15	10	500	300
Zr成膜レート[nm·m/(min·kW)]	1.7	2.1	2.1	1.7	2.3	1.8
X線回折解析(Ti化合物)	結晶質	結晶質	結晶質	---	結晶質	結晶質
X線回折解析(Zr化合物)	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
膜組成	TiO ₂	---	TiO ₂	TiOxNy	TiO ₂	TiO ₂
基体	ZrSnOxide ソーダライムガラス	ZrSnOxide ソーダライムガラス	ZrZnOxide:Mg ソーダライムガラス	ZrZnOxide ソーダライムガラス	ZrSnOxide ソーダライムガラス	ZrSnOxide ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	60 Zr-40 Sn	80 Zr-20 Sn	90 Zr-9.8 Zn:Mg0.2%	80 ZrC-20 Zn	80 ZrC-20 Sn	80 ZrC-20 Sn-oxide
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	---	---	---	---	---	---
Ti化合物膜厚 (nm)	20	100	50	50	50	50
Zr化合物膜厚 (nm)	20	100	50	50	50	50
Zr成膜レート[nm·m/(min·kW)]	3.4	2.3	1.7	2.2	2.7	2.4
X線回折解析(Ti化合物)	結晶質	---	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
X線回折解析(Zr化合物)	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質

【0036】

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3
膜組成	TiO ₂ ZrO ₂	---	TiO ₂ 70ZrO ₂ -15Nb ₂ O ₅
基体	ソーダライムガラス	ソーダライムガラス	ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	Zr(4ナイン)	Zr(4ナイン)	70Zr-30Nb
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	—
Ti化合物膜厚 (nm)	100	---	100
Zr化合物膜厚 (nm)	50	100	100
Zr成膜レート[nm・m/(min・kW)]	1.1	1.1	1.1
X線回折解析(Ti化合物)	結晶質	---	結晶質
X線回折解析(Zr化合物)	結晶質	結晶質	結晶質

【0037】

各種金属のスパッタリング率は、Wehenerらの論文 (G.K.Wehner、Phys. Rev., 102, p690 (1956) または、G.K.Wehner、Phys. Rev., 108, p35(1957)) に記載の手順に従い、熱陰極放電を用いて行った。測定したい金属 (原子量M) のターゲットを準備し、予めその質量を測定しておく。ターゲットを設置し、アルゴンガスを導入しながら 3 m T o r r (0 . 4 P a) になるよう排気速度を調整後、アノードとカソード間に約 4 0 0 V の電位差をかけ、イオン電流 I (単位 A) を記録しながら 1 時間 (3 6 0 0 秒間) 放電を行った。放電後、ターゲットの質量欠損 ΔW (単位 g) を電子天秤で測定し、以下の計算式よりスパッタリング率 S を求めた。

【0038】

$$S = (\Delta W \times N_A \times e) / (M \times I \times 3600)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数 ($= 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$)、 e は電気素量 ($= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。

【0039】

上記方法で、ジルコニウム、亜鉛、錫、ニオブについて、スパッタリング率を測定した結果、それぞれ 0.6、2.6、3.1、0.6 であった。すなわち、亜鉛のスパッタリング率は、ジルコニウムのその約 4.3 倍であり、錫のスパ

ッタリング率はジルコニウムのその約 5.2 倍であり、ニオブのスパッタリング率はジルコニウムのその約 1.0 倍である。

【0040】

また、各種金属の成膜レートは、Ar 雰囲気中で 1 kW の出力で 15 分プレススパッタを実施し、ターゲットの酸化被膜を除去した後、以下の手順で測定した。成膜装置として、ULVAC（株式会社アルバック）製 SCH-3030 を用い、20×5 インチの大きさの金属ターゲットを用い、成膜出力を 1 kW に固定し、3 mTorr (0.4 Pa) のアルゴン雰囲気下、搬送速度 1 m/min で 2 パス成膜を行った。成膜された部分と非成膜部分の段差を前記触針式段差計を用いて測定し、前記数式を用い成膜レートを算出した。

【0041】

ジルコニウム、亜鉛、錫、ニオブについて、成膜レートを求めた結果、それぞれ 14 nm・m/min、41 nm・m/min、66 nm・m/min、15 nm・m/min であった。すなわち、亜鉛の成膜レートは、ジルコニウムのその約 2.9 倍であり、錫の成膜レートはジルコニウムのその約 4.7 倍であり、ニオブの成膜レートはジルコニウムのその約 1.1 倍である。

【0042】

スパッタリング率、成膜レートのどちらも、ジルコニウムのそれらのそれぞれ 2 倍以上である亜鉛および錫を含有するジルコニウムターゲットを用いて成膜を行った実施例 1～12 のジルコニウム化合物膜の成膜レートは、金属ジルコニウムターゲットを用いて成膜を行った比較例 1 及び 2 や、スパッタリング率が小さいニオブを含有するジルコニウムターゲットを用いて成膜を行った比較例 3 のジルコニウム化合物膜の成膜レートより大きく、大きいものでは約 3 倍にもなっており、成膜効率の向上が認められた。また、実施例 6 及び 9 に記載した第三金属を添加またはドーピングしたスパッタリングターゲットを用いても、高成膜レートが維持されることが明らかである。

【0043】

以下の（表 3）はターゲット中の Sn の割合と、成膜レート比、成膜した積層膜の UV 応答親水性、暗所親水維持性を示したものであり、この表から Sn の割

合が増えると成膜レート比が向上するが、UV応答親水性はSn添加量20at%前後で最も良く、暗所親水維持性はSn添加量が20at%までは ZrO_2 と同等であることがわかる。表3にかかわる積層膜は、実施例1～12に記載のスパッタリング装置を用いて成膜を行い、ガラス基板/ SiO_2 (10nm厚)/ ZrO_2 または $ZrSn_xO_y$ (25nm厚)/ TiO_2 (50nm厚)の構成とした。このうち $ZrSn_xO_y$ 膜は、0.4Paの圧力のアルゴン-酸素(50:50)雰囲気中で表3記載のターゲットを用いてスパッタリング成膜を行った。UV応答親水性や暗所親水維持性は、UV照度1mW/cm²、アセトン洗浄10分間処理後、評価開始とした。

【0044】

【表3】

ターゲット	成膜レート比 (vs.Zrターゲット比)		UV応答親水性			暗所親水維持性	
			照射前	UV60分照射		初期化後	7日後
Ref.)Zr	1.0倍		51°	13°		0°	16°
①Zr-Sn(2at%)	1.1倍	△	51°	11°	○	0°	16°
②Zr-Sn(20at%)	1.3倍	◎	52°	6°	○	0°	15°
③Zr-Sn(40at%)	1.5倍	◎	50°	26°	△	0°	27°

Zrターゲット成膜と比較して

◎:かなり優れる
○:優れる
△:劣る

【0045】

表3に示したように、 $ZrSn_xO_y$ (Sn:2at%、20at%)下地成膜サンプルのUV応答親水性が、 ZrO_2 下地成膜サンプルより良い。

【0046】

また、図1にZr、Zr-Sn(20at%)、Zr-Sn(40at%)ターゲットで成膜した ZrO_2 、 $ZrSn_xO_y$ サンプルのXRDパターンを示す。Snの添加により、 ZrO_2 単斜晶のピークはシフトしている。これは、Snの添加による格子面間隔の縮小によると考えられる。(イオン半径:Zr:1.60Å、Sn:1.55Å)

【0047】

図2に、Zr、Zr-Sn(20at%)、Zr-Sn(40at%)ターゲットで成膜

した ZrO_2 、 $ZrSn_xO_y$ 上に、Ti ターゲットで TiO_2 を積層成膜させたサンプルの XRD パターンを示す。シード層 (ZrO_2 、 $ZrSn_xO_y$) に Sn を 40at% 添加しても、積層膜 TiO_2 の結晶性を維持することができる。

【0048】

尚、実施例では基体として板状ガラスを示したが、板状樹脂、ガラスブロック、板状セラミックス、布状ガラス繊維などにも本発明は適用できる。

【0049】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明によれば、錫や亜鉛を含有するジルコニウムターゲットを用い、反応性スパッタリング法によりジルコニウム化合物膜を成膜することで、成膜レートを大きくすることができ、製造コストの低減をはかることが可能となる。また、イットリウムやマグネシウムなどを含有するジルコニウムターゲットを用いることで、結晶性の安定したジルコニウム化合物膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る Zr 、 $Zr-Sn(20at\%)$ 、 $Zr-Sn(40at\%)$ ターゲットで成膜した ZrO_2 、 $ZrSn_xO_y$ サンプルの XRD パターン

【図2】

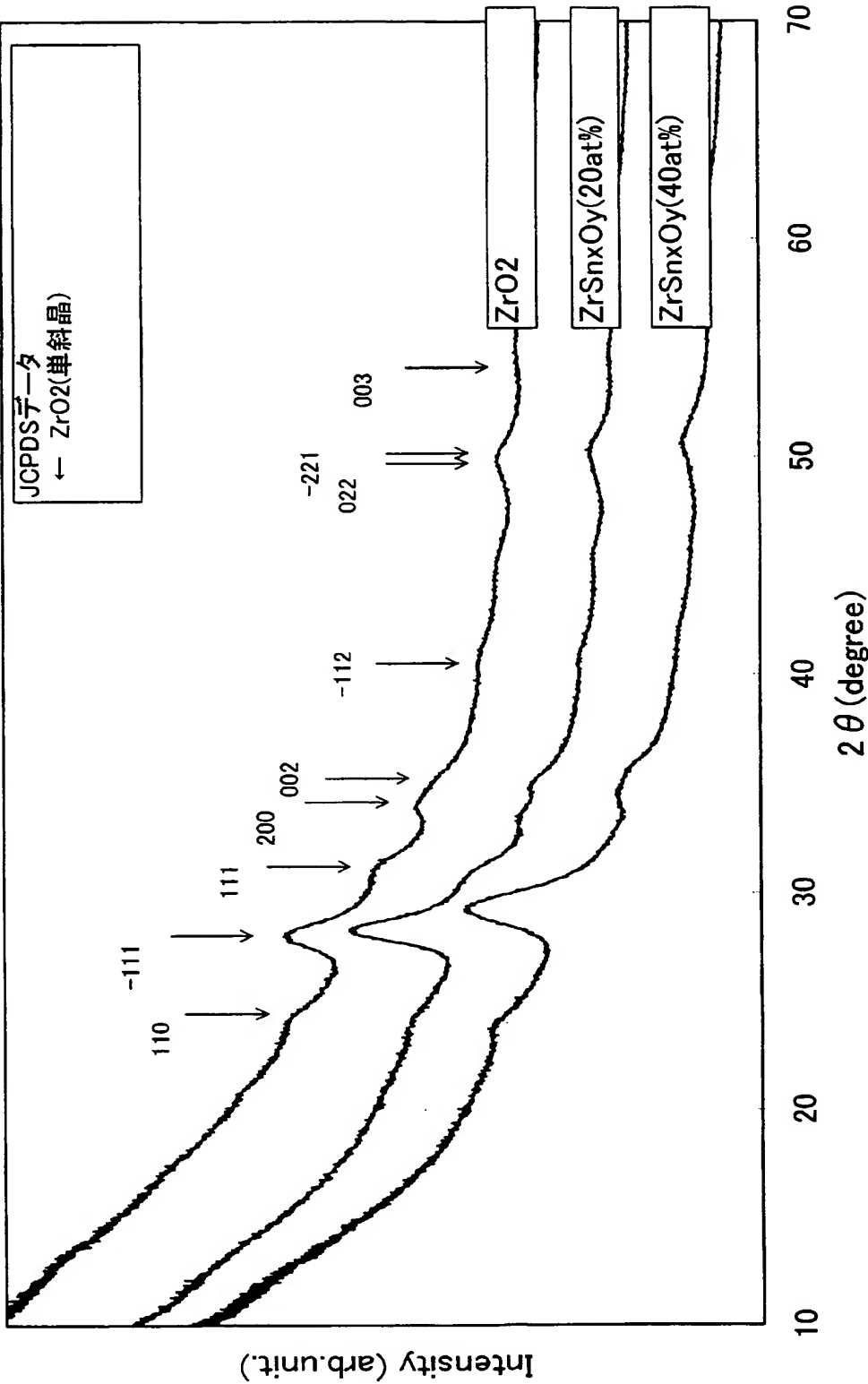
本発明に係る Zr 、 $Zr-Sn(20at\%)$ 、 $Zr-Sn(40at\%)$ ターゲットで成膜した ZrO_2 、 $ZrSn_xO_y$ 上に、Ti ターゲットで TiO_2 を積層成膜させたサンプルの XRD パターン

【書類名】

図面

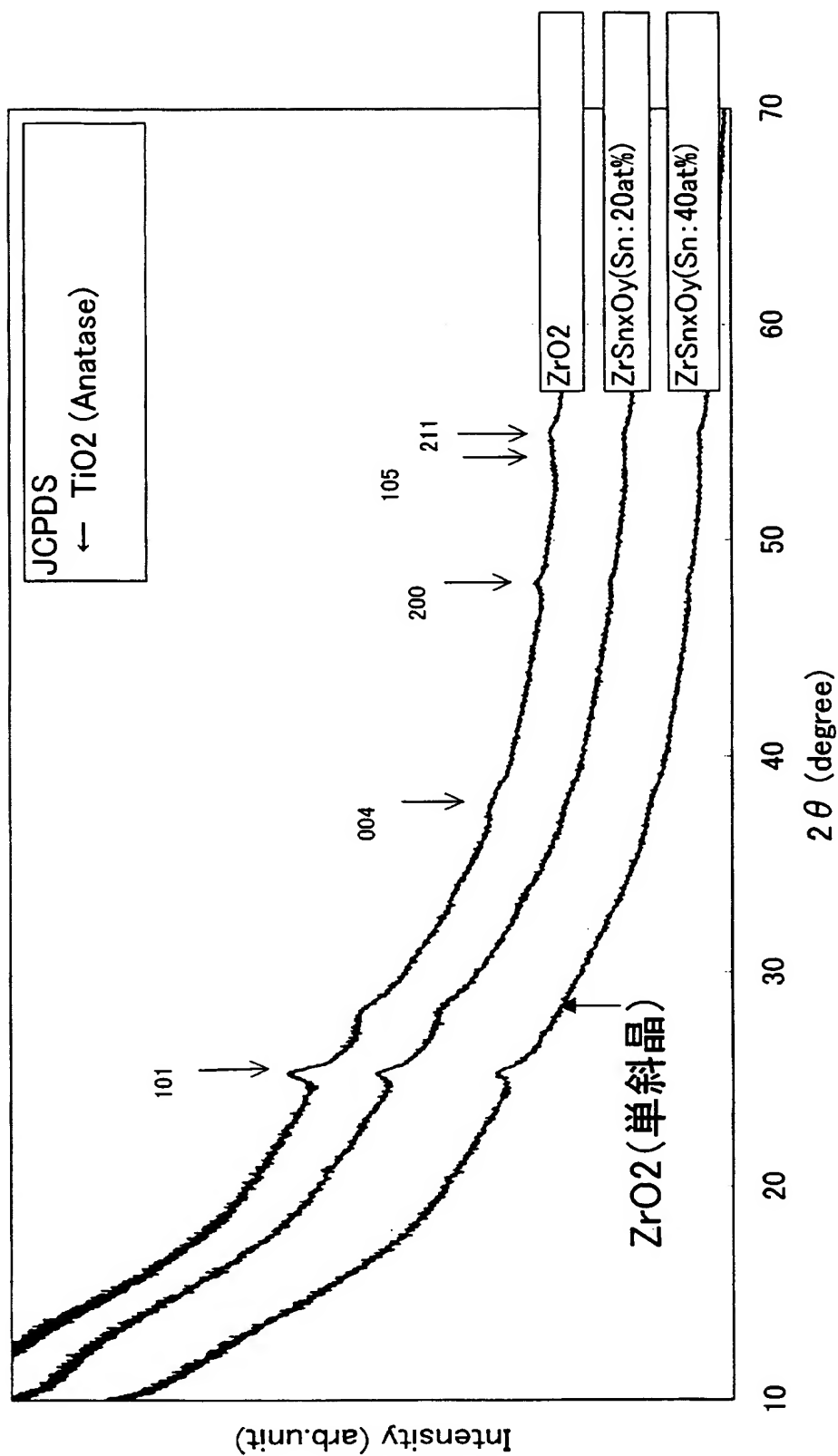
【図 1】

ZrO₂、ZrSnxOy XRDパターン
【膜構成 SiO₂(10nm)/ZrO₂(150nm)】



【図 2】

ZrO₂、ZrSnxOy上に積層したTiO₂のXRDパターン
 【膜構成: SiO₂(10nm)/ZrO₂(25nm)/TiO₂(150nm)】



【書類名】 要約書

【課題】 板状ガラスなどの基体表面に、反応性スパッタリング法でジルコニウム化合物膜を成膜する際の、低い成膜レートや、アーキングが発生するために高出力を投入できないという難点を解決する。

【解決手段】 従来の金属ジルコニウムターゲットに替えて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がジルコニウムのその2倍以上である金属（代表的には錫や亜鉛）を含有するジルコニウムターゲットを使用し、スパッタリング法によって基体上にジルコニウム化合物膜を形成する製造方法及びジルコニウム化合物膜が被覆された物品及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲットの提供。前記金属の含有量は1～45原子%が好ましく、第三金属を添加しても良い。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 6 2 4 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号

氏 名

日本板硝子株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

氏 名

日本板硝子株式会社